二相ステンレス鋼の耐食性における介在物の影響

森 陽一^{1)*}, 高 業飛¹⁾, 廖 金孫¹⁾, 元田慎一²⁾¹⁾ 株式会社栗本鐵工所 技術開発室²⁾ 東京海洋大学 学術研究院 海洋電子機械工学部門

The Influence of Inclusions on the Corrosion Resistance of Duplex Stainless Steel

Yoichi Mori^{1)*}, Yefei Gao¹⁾, Jinsun Liao¹⁾ and Shinichi Motoda²⁾¹⁾ Technology Development Department, KURIMOTO, LTD.²⁾ Tokyo University of Marine Science and Technology

*責任著者 (Corresponding Author) 〒559-0021 大阪市住之江区柴谷 2-8-45 (2-8-45 Shibatani, Suminoe-ku, Osaka, 559-0021, Japan)
E-mail: y_mori@kurimoto.co.jp

In order to evaluate and compare the corrosion resistance of 329J3L cast steel, 329J3L rolled steel and 329J4L rolled steel, field test using sea water, immersion test and electrochemical anodic polarization test in ferric chloride aqueous solution were conducted, and inclusions in 329J3L cast steel and 329J3L rolled steel were examined with SEM/EDS. 329J4L rolled steel having the highest PRE (pitting resistance equivalent) showed the highest corrosion resistance. The corrosion resistance of 329J3L cast steel was lower than that of 329J3L rolled steel although their PRE were nearly the same. The SEM/EDS analysis revealed that the number of inclusions which could induce corrosion was much more and the size of inclusions was larger in 329J3L cast steel than in 329J3L rolled steel.

Key words : Duplex stainless steel, Cast steel, Rolled steel, Corrosion resistance, Field test, Inclusions

1. 緒 言

二相ステンレス鋼はフェライト相とオーステナイト相がおおよそ 1:1 の比で混合した組織から成るステンレス鋼で、オーステナイト単相のステンレス鋼と比較して、強度が高いことに加え、少ない Ni 量で同等以上の耐食性を持つ。そのため、二相ステンレス鋼は腐食性の強い環境にさらされる製品や部材によく用いられて、その代表例として海水淡水化プラントの各種パイプやバルブ類などが挙げられる。これらの製品の多くは圧延鋼板の溶接で組み立てられるが、複雑な形状の製品では工数が増えコスト高となるため、鋳造法による製品製造が生産性向上およびコスト低減の観点から高く期待されている。

一方、ステンレス鋼の耐食性は、主要成分だけでなく製造方法や不純物などの影響も受けることが知られている¹⁾⁻³⁾。例えば、圧延材よりも鋳造材の耐腐食性が劣ることが報告され¹⁾、また不純物であるリンは 100ppm 程度でも粒界腐食を引き起こすとされている²⁾。しかしながら、二相ステンレス鋼の耐食性影響因子についてはまだ不明な点が多い。

本研究では 329J3L 鋳鋼、329J3L 圧延鋼および 329J4L 圧延鋼の 3 種類二相ステンレス鋼の耐食性を比較評価し、二相ステンレス鋳鋼と圧延鋼の耐食性相違について介在物の視点から考察した。

2. 実験方法

本実験に用いた 329J3L 鋳鋼、329J3L 圧延鋼および

329J4L 圧延鋼の化学成分と、次の式 1 から求められる耐孔食指数 PRE (Pitting resistance equivalent) を Table 1 に示す。

$$\text{PRE} = \text{Cr} + 3.3\text{Mo} + 16\text{N} \quad (1)$$

329J3L 鋳鋼と 329J3L 圧延鋼の PRE はほぼ同じであるが、329J4L 圧延鋼の PRE は 329J3L 鋳鋼または圧延鋼より高い。

上述の二相ステンレス鋼の耐食性を評価するため、実海水フィールド試験、実験室における浸漬試験およびアノード分極試験を行った。これらの実験に用いた 329J3L 鋳鋼試験片は厚さ 30mm の Y 型ブロックに鋳造したものから、329J3L 圧延鋼と 329J4L 圧延鋼試験片は厚さ 30mm の圧延鋼板から、それぞれ切り出した。試験片へ加工する前に、これらの二相ステンレス鋼に対して溶体化処理を実施し、熱処理後の冷却は水中で行ったため、シグマ相などの金属間化合物が析出しなかった。

フィールド試験は東京海洋大学水圏科学フィールド教育研究センター清水ステーション(静岡県静岡市清水区)に設置された一過性流動水槽にて行った。孔食試験片の寸法は、329J3L 鋳鋼は 120×75×3 mm, 329J4L 圧延鋼は 100×60×3 mm で、表面を #1500 の耐水研磨紙で研磨した。すき間腐食試験片の寸法は、329J3L 鋳鋼および 329J4L 圧延鋼ともに 50×50×3 mm で、中央に直径 8 mm の穴をあけ、表面を #1500 の耐水研磨紙で研磨し、片面あたり 20 箇所すき間を作る Fig. 1 に示すような PTFE 製治具で試験片を両面から挟み、M6 のボルト、ナットおよびスプリングワッシャー用いて 3 Nm で締結した。これらの試験片を上記水槽に 1 年間浸漬して評価した。

実験室における浸漬試験では 329J3L 鋳鋼、329J3L 圧延鋼および 329J4L 圧延鋼を対象に、塩化鉄水溶液による

Table 1 Chemical compositions of the stainless steels used in this study

	C	N	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	PRE ^{※1}
329J3L	Cast	0.020	0.17	0.36	1.20	0.016	0.006	5.84	22.92	2.86
	Rolled	0.011	0.16	0.54	1.78	0.026	0.000	5.78	22.50	3.07
	Specification ^{※2}	≤0.030	0.08~0.20	≤1.00	≤2.00	≤0.040	≤0.030	4.50~6.50	21.00~24.00	2.50~3.50
329J4L	Rolled	0.011	0.15	0.65	0.82	0.027	0.000	7.07	25.12	3.07
	Specification ^{※2}	≤0.030	0.08~0.30	≤1.00	≤1.50	≤0.040	≤0.030	5.50~7.50	24.00~26.00	2.50~3.50

※1 PRE(Pitting resistance equivalent)=Cr+3.3Mo+16N

※2 JIS G4304

Fig. 1 Crevice washer and assembly

すき間腐食試験を行った。試験片寸法は30×30×3 mmで、中央に直径8 mmの穴をあけ、表面はRa=1.2 μm程度の機械研磨仕上げとした。上記フィールド試験で用いたものと同様のすき間形成治具を用いて0.28 Nmのトルクで締結した。この試験片を22° Cに保持した6 mass%のFeCl₃水溶液に72h浸漬し、発生したすき間腐食箇所を評価した。

アノード分極試験は、#4000の耐水研磨紙で研磨した後1 μmのダイヤモンド懸濁液を用いて羽布研磨を行った試験片の4 mm²が露出するようにマスキングテープで覆い、6 mass%のFeCl₃水溶液に浸漬10分後、20 mV/minの掃引速度で浸漬電位からアノード分極を行った。温度は22° Cであった。

アノード分極前後の光学顕微鏡像を比較し、分極後に発生した孔の付近を走査型電子顕微鏡 (SEM)を用いて観察し、介在物をSEM付属のエネルギー分散型X線分析(EDS)にて解析した。

二相ステンレス鋼中の介在物の寸法と分布の解析は、

上記手順で羽布研磨を行った329J3L 鋳鋼および圧延鋼について1.2 × 0.9 mmの視野でSEM観察を行い、得られた反射電子(COMPO)像をOLYMPUS analySIS FIVEを用いて画像解析により行った。観察された介在物の面積と個数を階級幅25 μm²でプロットして介在物寸法分布曲線を得た。各鋼種について3視野ずつ解析し、介在物の数は3視野の合計とした。

3. 結果と考察

3.1 フィールドにおける海水浸漬試験

一年間実海水に浸漬した孔食試験片の外観をFig. 2に示す。右側の貫通穴は試験片吊り下げのためのものである。一部海洋生物の付着が見られるものの、329J4L圧延鋼だけではなく329J3L鋳鋼でも孔食が見られなかった。一年間浸漬したすき間腐食試験片の外観とすき間腐食発生個所の解析結果をFig. 3に示す。図中の数字は分母が形成されたすき間の数で、分子がすき間腐食の発生数である。329J4L圧延鋼と比べて329J3L鋳鋼のすき間腐食の発生数が非常に多かった。

Table 1 から分かるように329J3L 鋳鋼および329J4L圧延鋼のPREはそれぞれ35.08および37.65である。両者の海水における耐すき間腐食性の違いは主にPREの違いによるものと思われるが、後述のように casting と圧延という製法の違いの影響も受けていると考えられる。

Fig. 2 Appearance of specimens after pitting corrosion experiment in sea water for 1 year

Cast Steel (329J3L)				Rolled Steel (329J4L)			
Front		Back	Corrosion	Front		Back	Corrosion
Sample 1			13/40	Sample 1			2/40
Sample 2			5/40	Sample 2			0/40
Sample 3			8/40	Sample 3			1/40

Fig. 3 Appearance of specimens after crevice corrosion experiment in sea water for 1 year

3.2 実験室における塩化鉄水溶液浸漬試験

ASTM G48-03 (2009) に基づき 329J3L 鋳鋼, 329J3L 圧延鋼および 329J4L 圧延鋼の 6 mass% 塩化鉄水溶液によるすき間腐食試験の結果を Fig. 4 に示す. 329J3L 鋳鋼のすき間腐食発生数の 32 に対して, 329J3L 圧延鋼のすき間腐食発生数が 24 であったことから, 329J3L 鋳鋼の耐すき間腐食性は 329J3L 圧延鋼より劣ることが分かる. また, 329J4L 圧延鋼ではすき間腐食は見られなかった.

329J4L 圧延鋼の優れた耐食性は高い PRE 値によるものと考えられるが, 329J3L 鋳鋼と 329J3L 圧延鋼はほぼ同じ PRE を有しているにもかかわらず, 329J3L 圧延鋼の耐食性が 329J3L 鋳鋼より高い. その原因の一つとして, 後述のように, 鋼材中における介在物の種類と寸法の相違が挙げられる.

	PRE	Front	Back	Corrosion
Cast steel (329J3L)	35.08			32/40
Rolled steel (329J3L)	35.19			24/40
Rolled steel (329J4L)	37.65			0/40

Fig. 4 Appearance of specimens after crevice corrosion experiment in 6mass% FeCl₃ solution for 72h

3.3 アノード分極

329J3L 鋳鋼と圧延鋼の耐食性を比較検討するために, 6 mass% 水溶液中でアノード分極を行った. アノード分極曲線を Fig. 5 に示す. 329J3L 鋳鋼を圧延鋼と比較すると, 329J3L 鋳鋼のアノード分極曲線に多くのパルスが見られた.

アノード分極曲線に見られたパルスは主に孔食の発生と修復によるもので, 329J3L 鋳鋼中の介在物に起因した可能性が高いと推測している. パルス高さがほぼ一定となっているのは, 分極時の電流レンジは自動であったもののパルス電流の急増に追従しきれなかった可能性が考えられる. 高電位側ではパルスが見られなくなり, 329J3L 鋳鋼と 329J3L 圧延鋼の電流密度はほぼ一致した.

Fig. 5 Polarization curves of the cast and rolled 329J3L stainless steels.

3.4 介在物の解析

#4000 の耐水研磨紙での研磨に続き $1\mu\text{m}$ のダイヤモンド懸濁液を用いて羽布研磨した後に、シュウ酸エッチングを行った 329J3L 铸鋼に対してアノード掃引を行い、 0.85V vs Ag/AgCl に達したところで掃引を終了して直ちに光学顕微鏡にて観察を行った。このアノード分極前後を比較した光学顕微鏡観察像を Fig. 6 に示す。矢印は分極後に出現した孔を示す。この像から、掃引後に多数の孔が出現したことが分かる。出現した孔の一部を SEM/EDS にて観察した結果の一例を Fig. 7 に示す。介在物は、オーステナイト相(a)、フェライト相(b)およびそれらの境界(c)いずれの場所にも見られた。アノード分極時の溶解はこれらの介在物と周辺母相との境界付近で起きていることが分かる。介在物周辺の EDS による元素分析の結果を Fig. 8 に示す。分析位置 021, 022, 023, 024 はそれぞれ介在物、分極で溶解したと思われる孔、フェライト相、オーステナイト相に対応する。介在物からは Al, Mn, O などが検出され、溶解した部分からは S と Mn が検出された。MnS が腐食の起点となることはよく知られており⁴⁾、S 含有量が規格値を大幅に下回る 57 ppm 以下であっても 304 鋼において孔食を発生させるとの報告がある⁵⁾。しかし分析位置 022 の孔は MnS としては Mn に対する S の存在比がかなり高い。MnS のアノード溶解により MnS と周辺との境界部に元素状の S が析出することが報告されており⁶⁾、そのために見かけ上 Mn 量に対する S 量が多くなったと考えられる。

アノード分極を行っていない 329J3L 铸鋼および圧延鋼の介在物を SEM により観察した結果を Fig. 9 に示す。これらの像は反射電子による組成像である。(a)–(c) は

Fig. 6 Microstructures of cast stainless 329J3L steel before and after polarization.

Fig. 7 Corrosion pits appeared on cast 329J3L stainless steel after polarization.

Fig. 8 Chemical compositions around the inclusion initiated pitting corrosion.

Fig. 9 Inclusions and their compositions in the cast and rolled 329J3L stainless steels.

329J3L 铸鋼の介在物、(d) は 329J3L 圧延鋼の介在物である。SEM 像中の数字で表される領域についての EDS による分析結果を (e) に示す。SEM 像(a)の粒子 1 からは主に Al, Si, O が、SEM 像(b)の粒子 2 からは Fig. 8 と同じく Al, Mn, O などが検出された。Al, Mn および Si は鉄の脱酸剤として添加されたものと思われる。SEM 像(c)には複数の相からなる粒子が見られる。領域 3 からは(b)の領域 2 と同様に Al, Mn, O などが検出され、領域 4 からは主に Mn と S が検出されている。このような酸化物と硫化物の二相からなる介在物は鋼においてしばしば見られる⁷⁾。この粒子はアノード分極を行うと

Fig. 8 で示されたように S を含む部分で溶解を起こすと考えられる. 329J3L 圧延鋼からは 1 種類の介在物しか検出されなく, その主な組成は SEM 像(d) の粒子 5 のように Al, Ca, Si, O であったが, S を含む粒子は検出できなかった. この種の介在物については Al, Ca, Si 系の酸化物が耐食性にほとんど影響を及ぼさない報告⁸⁾, Mg, Al, Ca 系の酸化物が孔食の起点になるという報告⁹⁾がある.

介在物の分布状態を調べるため, 329J3L 鋳鋼および圧延鋼について介在物の画像解析を行った. 329J3L 鋳鋼と圧延鋼の金属組織の SEM 反射電子像を Fig. 10 に示す. (a) は 329J3L 鋳鋼, (b) は 329J3L 圧延鋼の金属組織である. オーステナイト相とフェライト相は組成が異なるため¹⁰⁾, 異なる明るさを示している. すなわち, 明るい部分がオーステナイト相, やや暗い部分がフェライト相である. 所々に見える黒いものを介在物として画像処理を行った結果を Fig. 11 に示す. 329J3L 圧延鋼に比べて, 329J3L 鋳鋼中の介在物が大きいことが分かる. その理由として圧延鋼では圧延の過程で介在物が細かく碎かれるためと考えられる.

前述の実験室における耐すき間腐食試験結果から分かるように, 329J3L 鋳鋼は 329J3L 圧延鋼より耐食性が劣

っている. アノード分極後の試験片表面を観察した結果, 介在物の周辺に孔食が発生しやすいことが分かった. また, 329J3L 鋳鋼と圧延鋼中の介在物の種類が異なり, 329J3L 鋳鋼中に腐食起点になり得る介在物が多かった. さらに, 329J3L 圧延鋼に比べて, 329J3L 鋳鋼中の介在物が大きかった. 介在物が小さい場合は孔も浅く周辺部の溶解により介在物が離脱し, 孔食進行が停止しやすいが¹¹⁾, 介在物が大きい場合は孔も深くなり介在物が離脱した後も孔食が自己触媒的に進行すると思われる. 本研究に用いられた 329J3L 鋳鋼と圧延鋼の耐食性相違は介在物による可能性が高いと考えられる.

4. 結 論

本研究ではフィールドにおける海水浸漬試験, 実験室における塩化鉄水溶液浸漬試験およびアノード分極試験を用いて, 329J3L 鋳鋼, 329J3L 圧延鋼および 329J4L 圧延鋼の耐食性を比較評価した. また, 329J3L 鋳鋼と圧延鋼中の介在物を調査し, 両者の耐食性の相違に及ぼす介在物の影響を考察した. 329J4L 圧延鋼は 329J3L 鋳鋼と 329J3L 圧延鋼より PRE が高いため, 耐食性が優れていた. PRE がほぼ同じの 329J3L 鋳鋼と 329J3L 圧延鋼では, 前者のほうがより耐食性が劣る理由の一つとして, 329J3L 鋳鋼中に腐食起点になり得る介在物が多く, また介在物のサイズが大きかったことが考えられた.

参 考 文 献

- 1) M. Miyasaka, *Ebara Engineering Review*, 224, p.28-37 (2009).
- 2) J.S.Armijo, *Corrosion*, 24, pp.24-30 (1968).
- 3) Jinsun Liao, *ISIJ International*, 41 [5] pp.460-467 (2001).
- 4) M. Smialowski, Z. Szklarska-Smialowska, M. Rychcik and A. Szummer, *Corrosion Science*, 9, p.123 (1969).
- 5) Tomoaki Saida, Sohei Nakai, Katsuaki Sato, Kensuke Kuroda and Masazumi Okido, *Zairyo-to-Kankyo*, 62 [7] p.259 (2013).
- 6) A. Chiba, I. Muto, Y. Sugawara and N. Hara, *J. Electrochem. Soc.*, 160, C511-C520 (2013).
- 7) S. K. Choudhary and A. Ghosh, *ISIJ International*, 48 [11] pp.1552-1559 (2008).
- 8) Kazumi Kakimoto, Kazushige Kidena and Kazuo Nakama, *Sanyo Technical Report*, 8 [1] pp.27-33 (2001).
- 9) Shuqi Zheng, Chunyu Li, Yameng Qi, Liqiang Chen and Changfeng Chen, *Corrosion Science*, 67, pp.20-31 (2013).
- 10) Hiroo Nagano and Masamichi Kowaka, *Tetsu-to-Hagané*, 66 [8] pp.1150-1159 (1980).
- 11) R. Ke and R. Alkire, *J. Electrochemical Society*, 142, pp.4056-4062 (1995).

(Manuscript received November 21, 2016;
in final form February 9, 2017)

Fig. 10 Microstructures of the cast and rolled 329J3L stainless steels.

Fig. 11 Particle size distribution of the inclusions exposed on the cast and rolled 329J3L stainless steels.

要 旨

329J3L 鋳鋼, 329J3L 圧延鋼および 329J4L 圧延鋼の 3 種類の二相ステンレス鋼の耐食性を比較評価するため, フィールドにおける海水浸漬試験, 実験室における塩化鉄水溶液浸漬試験およびアノード分極試験を実施し, 329J3L 鋳鋼と圧延鋼中の介在物を SEM/EDS にて観察解析した. PRE が最も高い 329J4L 圧延鋼は耐食性が最も優れていた. 329J3L 鋳鋼と 329J3L 圧延鋼については, PRE はほぼ同じであっても前者のほうがより耐食性が劣っていた. 介在物を調査したところ, 329J3L 鋳鋼中には 329J3L 圧延鋼よりも腐食起点になり得る介在物が多く, また介在物のサイズが大きかった.

キーワード 二相ステンレス鋼, 鋳鋼, 圧延鋼, 耐食性, フィールド試験, 介在物